

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-251374

(43)Date of publication of application : 09.09.2003

(51)Int.Cl. C02F 1/74
B01J 3/00
C02F 3/12
C02F 11/08

(21)Application number : 2002-
051092

(71)Applicant : DAIMON HIROYUKI
FUJIE KOICHI
URANO MASAYA

(22)Date of filing : 27.02.2002

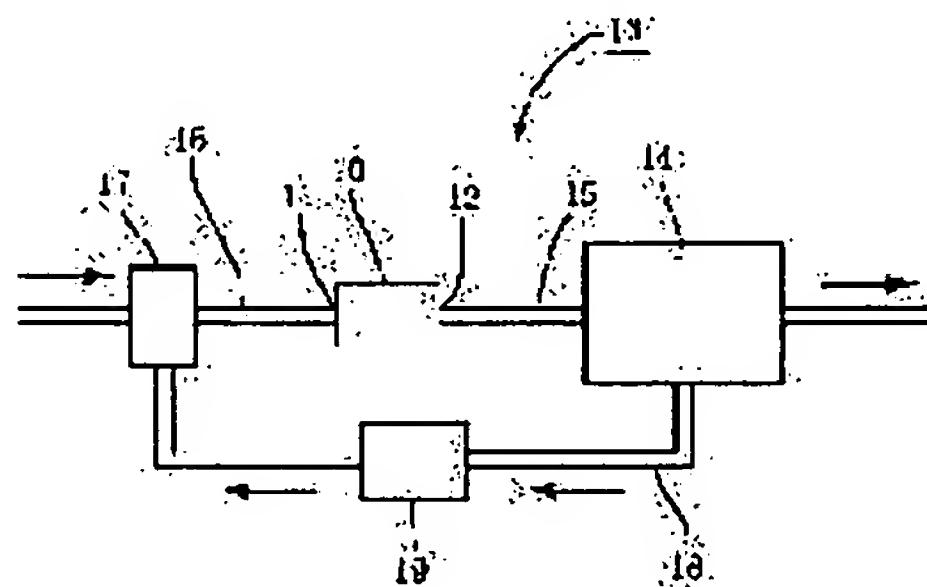
(72)Inventor : DAIMON HIROYUKI
FUJIE KOICHI
URANO MASAYA

(54) METHOD FOR ENHANCING BIODEGRADABILITY OF HARDLY DEGRADABLE WASTEWATER USING HIGH TEMPERATURE AND HIGH PRESSURE WATER REACTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a system capable of enhancing biodegradability at the time of biological treatment by pretreating hardly degradable wastewater using high temperature and high pressure water treatment in a biological treatment method.

SOLUTION: This treatment system 13 is provided with a high temperature and high pressure water treatment apparatus 10 for treating wastewater and a biological treatment apparatus 14 for treating the secondary wastewater discharged from the treatment apparatus 10. The treatment apparatus 10 has an inflow port 11 permitting the inflow of hardly degradable wastewater and an outflow port 11 for allowing secondary wastewater to flow out. Further, this system has a sludge moving pipe 18 and a pump 19 as a sludge moving device for moving the sludge of the biological treatment apparatus 14 to the treatment apparatus 10.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 26.12.2003

[Date of sending the examiner's decision 14.06.2005
of rejection]

[Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2003-251374

(P2003-251374A)

(43)公開日 平成15年9月9日(2003.9.9)

(51)Int.Cl.⁷

C 02 F 1/74

B 01 J 3/00

C 02 F 3/12

11/08

識別記号

101

F I

テ-マコ-ト(参考)

C 02 F 1/74

101 4D028

B 01 J 3/00

A 4D050

C 02 F 3/12

S 4D059

11/08

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全11頁)

(21)出願番号 特願2002-51092(P2002-51092)

(22)出願日 平成14年2月27日(2002.2.27)

特許法第30条第1項適用申請有り 2001年11月16日～18
日 開催の「PROCEEDINGS OF FIFT
H INTERNATIONAL SYMPOSIUM
ON WASTE MANAGEMENT PROBL
EMS IN AGRO-INDUSTRIES」にお
いて文書をもって発表

(71)出願人 502071838

大門裕之

豊川市市田町河尻アネックス河尻 D-
102

(71)出願人 502071322

藤江幸一

愛知県豊橋市牛川通1-17-7

(71)出願人 502071861

浦野真弥

愛知県豊橋市藤沢町42 エステーム藤沢B
102

(74)代理人 100108280

弁理士 小林 洋平

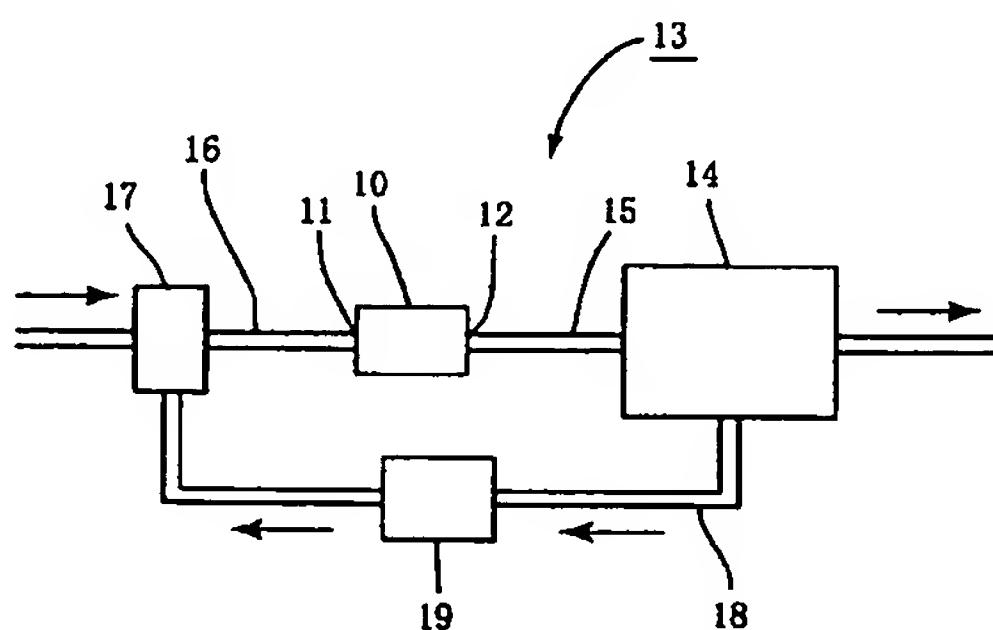
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温高圧水反応を用いた難分解性排水の生物分解性向上

(57)【要約】

【課題】 生物処理法において、難分解性排水を予め高温高圧水処理することにより、生物処理の際の生分解性の向上を図れるシステム等を提供すること。

【解決手段】 処理システム13には、排水を処理する高温高圧水処理装置10と、その処理装置10から排出される二次排水を処理する生物処理装置14とが設けられている。処理装置10には、難分解性排水が流入する流入口11と、二次排水が流出される流出口11とが備えられている。また、生物処理装置14の汚泥を処理装置10側に移動する汚泥移動装置としての汚泥移動用パイプ18とポンプ19とが設けられている。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 難分解性物質を含有する難分解性排水を生物処理するに際して、予め高温高圧水処理を施すことを特徴とする難分解性排水の処理方法。

【請求項2】 難分解性物質を含有する難分解性排水の処理システムであって、前記排水を処理する高温高圧水処理装置と、その高温高圧水処理装置から排出される二次排水を処理する生物処理装置とを備えたことを特徴とする難分解性排水の処理システム。

【請求項3】 請求項2において、前記生物処理装置中の汚泥を前記高温高圧水処理装置側に移動する汚泥移動装置を設けることを特徴とする難分解性排水の処理システム。

【請求項4】 難分解性排水が流入する流入口と、前記排水が流出される流出口とを備えたことを特徴とする高温高圧水処理装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、難分解性排水の生分解性を高温高圧水処理により向上させる技術に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 難分解性物質を含む難分解性排水（以下、単に「排水」と言うことがある。）を処理するには、大きく分けて、物理化学処理、生物処理、化学処理の3種に分類される。それぞれの代表的な処理法の特徴を示すと、次のようにある。まず、物理化学処理法には、沈降・浮上分離法、凝集沈殿法、活性炭吸着法、ろ過法などがある。これらの処理法は、操作が容易であるという長所がある一方、対象が限定される、効果に限度がある、高コストの処理法があるという短所がある。次に、生物処理法には、活性汚泥法、嫌気消化法、及びそれらの変法などがある。これらの処理法は、低コスト、かつ維持管理が比較的容易であるという長所がある一方、排水の種類によっては有効でない、長時間が必要、処理能力の季節変動があるという短所がある。また、化学処理法には、紫外線酸化法、オゾン酸化法、湿式酸化法、及びこれらの組み合わせ法などがある。これらの処理法は、高い効果を持つ一方で、高コストで操作が困難であるという短所がある。

【0003】 現在の排水処理は、排水の種類によって、上記の処理法を単独、もしくは組み合わせて行っている。しかし難分解性物質を含む排水の高度処理は高コスト・長時間になりがちであり、さらに有効な処理技術の開発が望まれている。最も多く使用されている生物処理法では、排水中の難分解性物質の量が生物処理の限界を超えた場合や、排水の発生量が予想を上回って増加した場合には、処理時間が非常に長くなったり、処理しきれなかった難分解性物質がそのまま環境中に放流されるなどの問題が生じる。また、化学処理法のうちの湿式酸化

処理法では、高温高圧処理をするための特別な施設が必要であり、かつ残留している酸化剤の処理が別途必要になる。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 そこで、排水処理問題を解決する対策の一つとして、生物処理法において、生物処理の前段階で、排水に何らかの処理を行うことで、生分解性を高めるという方法がある。生分解性の指標には様々なものがあるが、中でも生分解速度（微生物の呼吸速度）をあげることで、排水を一定の基準まで生物処理するためにかかる時間を短縮することが可能となる。また、排水の生化学的酸素要求量（biological oxygen demand。以下には、「BOD」と言う）値を向上させることで、微生物処理による排水の処理水質が向上することが期待される。本発明は、上記した事情に鑑みてなされたものであり、その目的は、生物処理法において、難分解性排水を予め高温高圧水処理することにより、生物処理の際の生分解性の向上を図れるシステム等を提供するものである。

【0005】

【課題を解決するための手段、発明の作用、及び発明の効果】 本発明者らは、鋭意検討の結果、難分解性排水を生物処理する前に、高温高圧水処理することで、生物処理時の生分解速度の上昇及び、生分解性の向上を図り得ることを見いだし、基本的には本発明を完成するに至った。

【0006】 難分解性物質を短時間の高温高圧水処理することにより、難分解性物質が部分酸化し、切断あるいは開裂することにより、微生物が分解し易い低分子有機化合物や直鎖化合物に変化させられることに依るものと考えられる。加えて、高分子性難分解性物質は、一般的に疎水性の傾向にあるが、これらが低分子のものに変化すること、或いは官能基が変化することで、高温高圧処理後の排水の親水性が向上し、生分解性が向上するものと考えられる。

【0007】 上記の課題を解決するために第1の発明は、難分解性物質を含有する難分解性排水の処理方法であって、前記難分解性排水を生物処理するに際して、予め高温高圧水処理を施すことを特徴とする。本明細書において、「生物処理」とは、従来から有機排水の処理に施されていた処理方法を意味し、微生物を用いて排水中の有機物質を分解処理することを意味する。本明細書において、「難分解性物質」とは、微生物が処理することが困難な物質一般のことを意味しており、例えば、高分子有機化合物や環状化合物が例示される。

【0008】 本明細書において、「高温高圧水」とは、温度条件としては、下限値として220°C（好ましくは250°C）、上限値として380°C（好ましくは350°C）であり、圧力条件としては、前記温度における水の飽和蒸気圧以上の圧力であり、そのような温度と圧

力を示す水のことを意味する。また、高温高圧水処理の時間としては、5分間程度の処理時間で十分に良好な結果を得ることができるが、好ましくは10分間以上、更に好ましくは20分間以上、更に更に好ましくは40分間以上である。それ以上の時間で処理してもよいが、適当な温度で適当な時間処理すると、化学的酸素要求量(chemical oxygen demand。以下には、「COD」と言う。)とBODとの比(BOD/COD)の増加が、処理時間に比べて、少なくなってくるので、作用効果の点から処理時間を決定することが好ましい。

【0009】第2の発明は、難分解性物質を含有する難分解性排水の処理システムであって、前記排水を処理する高温高圧水処理装置と、その高温高圧水処理装置から排出される二次排水を処理する生物処理装置とを備えたことを特徴とする。「高温高圧水処理装置」とは、排水を高温高圧水によって処理する装置のことを意味しており、バッチ式と連続式とを問わない。また、この処理システムにおいて、前記生物処理装置中の汚泥を前記高温高圧水処理装置側に移動する汚泥移動装置を設けることが好ましい。すなわち、生物処理装置において二次排水を生物処理すると、生物処理装置中には、微生物を含む汚泥が堆積してしまう。この汚泥を高温高圧水処理装置で処理することにより、汚泥中の難分解性物質(の一部)が、生物処理できるものに変化するからである。なお、「汚泥移動装置」とは、例えば、柄杓などのように人力で汚泥を移動させるもの、生物処理装置から高温高圧水処理装置側に接続されたパイプと汚泥を移動させるポンプなどを含む装置などが例示される。また、汚泥を移動させる場合には、必ずしも、高温高圧水処理装置中に直接に移動するほかに、高温高圧水処理装置よりも上流に移動させて、新たな難分解性排水と共に(または、汚泥単独で)、高温高圧水処理装置に移動させるようにしてもよい。このため、高温高圧水処理装置「側」とは、処理システム中において、難分解性排水の流路中の高温高圧水処理装置を含んで、それよりも上流側を意味している。

【0010】第3の発明は、難分解性排水が流入する流入口と、前記排水が流出される出口とを備えた高温高圧水処理装置である。本発明によれば、難分解性排水に対して、高温高圧水処理を施すだけで、難分解性物質の生分解速度を向上及び/またはBOD値を改善させて、排水の処理能力を向上させることができる。すなわち、生分解速度を向上させることにより、従来の生物処理装置のみの場合に比べると、単位時間当たりの排水処理量を増加させることができるとなる。また、BOD値を向上することにより、環境中に放出される難分解性物質の量を減少することができる。特に、本発明では、高温高圧水(つまり、水)のみを利用し、酸化剤等の余分な物質を添加する必要がないので、環境にやさしい排水処理システム等を提供できる。

【0011】

【発明の実施の形態】次に、本発明の一実施形態について、図面を参照しつつ詳細に説明するが、本発明の技術的範囲は、下記の実施形態によって限定されるものではなく、その要旨を変更することなく、様々なに改変して実施することができる。また、本発明の技術的範囲は、均等の範囲にまで及ぶものである。

【0012】まず、装置及び処理システムの構成、並びに測定パラメータについて説明する。

10 <高温高圧水処理装置>図1には、実施例に使用した高温高圧水処理装置1(以下には、単に「処理装置1」と記載する)を示した。この処理装置1には、温度制御可能な溶融塩槽2(例えば、耐圧硝子株式会社製、TSC-B600型を用いることができる。)と、その溶融塩槽2の内部に浸漬される耐熱・耐圧密閉型の処理容器3(例えば、耐圧硝子株式会社製、TSC-B600型を用いることができる。)と、圧力センサ4とが設けられている。

【0013】溶融塩槽2の内部には、ヒータ6と回転翼5が設けられており、ヒータ6を付けた状態で、回転翼5を回転させることによって、溶融塩槽2内の液体を混合して、均一な温度とすることができます。なお、ヒータ6には、図示しないコンピュータが設けられており、溶融塩槽2内の温度を所定の範囲内に制御することができる。この処理装置1では、溶融塩槽2の内部を約150°C~約500°Cの範囲内で温度制御することが可能となっている。

【0014】また、処理容器3は、例えば、ハステロイ(Ni、Cr、Mo、etc.)から構成することができ、その容積は65.9mlである。処理容器3の上部には、蓋体が取り付けられるようになっており、処理容器3の内部空間を密閉した状態で、適度な温度とすることができます。試験時には、処理容器3の内部に任意の倍率で希釈した試料を投入し、上蓋を容器に載せて密閉する。その後、処理容器3と圧力センサ4とを接続する。

【0015】処理容器3を密閉した後、予め設定温度に加熱しておいた溶融塩槽2に処理容器3を投入し、この時点を0分として、高温高圧水処理を開始させる。なお、TSC-B600型の容器を用いると、約8分で各設定温度に到達することがわかった。また、圧力は、処理容器3に投入するサンプル容量を適宜に変更することにより調節した。

【0016】目的とする処理時間が経過した後、処理容器3を溶融塩槽2から引き上げ、処理容器3全体を水中に浸漬し、室温程度まで冷却する。その後、処理容器3内の試料を回収し、後の処理を施した。なお、上記の処理装置1は、バッチ式のものであるが、連続式のものを例示することもできる。例えば、図2中に示した処理装置10には、排水を取り入れる流入口11と、排水を流出させる出口12とが設けられている。

50 【0017】<処理システム>高温高圧水処理装置を用

いて難分解性排水の処理システム13を構築するには、例えば図2に示す構成を例示することができる。この処理システム13には、排水を処理する高温高圧水処理装置10と、その処理装置10から排出される二次排水を処理する生物処理装置14とが備えられている。各装置10、14の間は、パイプ15で連結されている。また、処理装置10の流入口11側には、排水が流れ込むパイプ16が連結されている。このパイプ16の途中には、排水中のゴミ等を取り除く中間槽17が設けられている。

【0018】また、生物処理装置14と中間槽17との間には、汚泥移動用パイプ18が連結されている。このパイプ18には、ポンプ19が設けられており、このポンプ19を駆動させることにより、生物処理装置14中に溜まった汚泥を高温高圧水処理装置10側に移動することができる。なお、図中のパイプに沿った矢印は、排水または汚泥の流れる方向を示す。

【0019】次に、測定バラメータについて説明する。 BOD_5 試料水中に存在する有機物が、微生物によって好気的な状態で分解・安定化される間に消費する酸素の量である。有機物の分解に伴う酸素消費の過程は2段階に分けられる。第一段階は、主に炭素化物など炭素、水素からなる有機物の分解で、20°Cでは約5日間程度で終了する。第二段階は主に窒素化合物の分解で、約20日で安定する。本実施例では、大学排水処理設備から活性汚泥を採取し、グルコース・ペプトン培地で半年以上培養したものを種として、検圧式BODテスター（大洋化研製）を用いて5日間のBOD、すなわち BOD_5 を測定した。

【0020】 COD_{Cr} 一定の強力な酸化剤を用いて一定の条件下で試料水を処理した場合に、消費される酸化剤の量を求め、それを対応する酸素の量に換算して示したものである。本実施例では、より強力な酸化剤である重クロム酸カリウムを用いる COD_{Cr} を採用し、 COD_{Cr} REACTOR (HACH社製)を用い、リアクター分解により測定を行った。最終的な濃度測定には COD_{Cr} SPECTROPHOTOMETER (HACH社製、DR2000)を使用した。

【0021】 \langle 生分解性 \rangle そもそも、生分解とは、biodegradationを訳した言葉であり、生物による分解を意味するが、生物の中でも微生物による分解が果たす役割が大きいことから微生物分解とも呼ばれている。自然界における化学物質の分解は、その分解様式において、光分解、化学的分解および生物的分解の3種に大きく分類できる。自然環境中では、この3種が交じり合って作用するが、特に微生物は酸化還元作用、脱炭酸作用、脱アミノ作用、加水分解作用、脱水反応など種々の化学作用能力を有しているため、作用の度合いが大きい。

【0022】微生物は生育するために一般に炭素化合物と窒素化合物と各種の無機塩類を要求するが、化学物質を分解および同化することにより、炭素源またはエネルギー源として利用する能力を有している。生分解性試験

において重要な点は、目標とする分解の程度をどこにおくかという点である。Mausnerらは生分解の程度を3つの段階に分類した。すなわち、(1)primary biodegradation(初期生分解)：微生物により化学物質が分解され、その化学物質の元々の構造が一部変化を受けた状態、(2)environmentally acceptable biodegradation(環境に許容される生分解)：界面活性剤の分解性試験で用いられているように、発泡性がなくなるなどの見た目上で分解されていると判断できる分解。また水生生物に対する毒性が消失する状態になるまでの分解など、または(3)ultimate biodegradation(完全分解)：化学物質が完全に分解されることを意味するもので、炭酸ガス、水、無機物および微生物の一部に同化されるまでをいう。

【0023】環境汚染の観点からみれば、完全分解することが要求されるが、分解の度合いを正しく知るためには、化学物質が自然環境のなかでどのように分解されていくかを追跡する必要がある。しかし、これは実際に大変困難なことである。そこで、この方法に変わり得る生分解性を知るための種々の方法が考えられている。

【0024】生分解性試験を、上記の分析法を基準として分類すると、(A)供試物質の減少量を測定する方法、(B)酸素消費量を測定する方法、及び(C)全有機炭素(TOC)の減少あるいは炭酸ガスの発生量を測定する方法となる。各方法の特徴は、次のようである。(A)の方法は、合成洗剤の生分解性試験のように、特定濃縮操作などを伴う場合が多く、多くの手間を要するが、各々の物質の減少速度が把握できる点で有用である。分析法には、比色法、光学的旋光性、紫外吸収、赤外吸収、ガスクロマト分析、質量分析、表面張力などの物理的、化学的分析が可能である。

【0025】また、(B)の方法には、ワールブルグ法、BOD法、クーロメータ法などがある。この方法は、対象化物質が未知の場合、あるいは種々の異なった化合物を含む排水の生分解性を知るために便利である。更に、この方法は酸素の消費量を知ることにより、好気条件下での生分解性を知ることができる。また、(C)の方法の利点は、非常に短時間で分析できることであり、理論的酸素要求量を算出するのに有用である。不利な点は、全有機物質の測定のため増殖した微生物そのものもTOCとして測定されてしまい、化学物質と区別できないことがある。また、分析法が高温で分解する方法のため、自然の分解条件とかなり異なる点である。たとえば活性炭は自然界では不活性であるが、高いTOCを有している。本実施形態では、 $\text{BOD}/\text{COD}_{\text{Cr}}$ (BOD/TOC)を生物分解性の指標として、比の増減、呼吸速度の変化から生物分解性を評価した。

【0026】 \langle TOC及びDOC \rangle TOCは試料水中の全有機炭素の濃度である。TOCの測定には全有機体炭素計(TOC-V E、島津製作所製)を用いた。本測定計の原理を以下に示す。流量制御弁で一定流量(150mL/min)に制御された

キャリアガス(高純度空気)が、非分散形赤外線式ガス分析部(以下NDIRと略す)の比較セルを通過した後、希アルカリ水溶液の加湿器を通り、TC反応管へ供給される。TC燃焼管を出たキャリアガスは、室温まで冷却されるため、TO注入口へ試料を注入した後に凝縮水を発生する。この凝縮水を分離した後、キャリアガスはIC反応管へ供給される。IC反応管を出たキャリアガスは5°Cに冷却され、水分を除去される。その後で小型のメンブレンフィルターでダスト等を除去されてからNDIRの試料セルに流れ込む。試料セルを出たガスはCO₂吸収器でCO₂を除去してからNDIRの光学系バージガスとして使用される。

【0027】TC測定では、試料が720°Cに加熱されて酸化触媒を充填されたTC燃焼管に流され、その中のTCが燃焼あるいは分解してCO₂になる。このCO₂はNDIRで検出され、その検出信号はピーク形状になる。ピーク面積は、試料中のTC濃度に比例することから、既知濃度のTC標準液のピーク面積から作成した検量線によって試料中のTC濃度がわかる。

【0028】IC測定では、試料が約150°Cに加熱されIC反応剤を充填されたIC燃焼管に流され、試料中のICのみが分解されてCO₂を発生する。これをTCの測定と同様に測定する。TOC濃度はTCからICを引くことで求める。

【0029】また、試料を0.45μmのメンブレンフィルターで粒状物質を除去して、上記と同様にTCおよびICを測定してTOCを求める。メンブレンフィルターでろ過する前のTOCからろ過した後のTOCを引くことで粒状有機炭素(Particulate Organic Carbon; POC)濃度が求まる。試料を細孔径0.45μmのメンブレンフィルターで濾過し、濾液のTOCを測定した結果を溶存有機炭素(DOC)とした。

【0030】<GPC>GPCとは液体クロマトグラフの一種で、溶媒(移動相)中に溶解させた試料成分分子を分子サイズの差に基づいて分離し、その分子量および分子量分布を求める手法である。GPCの分離の基本は、固定相である充填剤(ゲル)の細孔(ポア)を利用し、大きな分子の順に溶出することである。ゲル表面には、特定の大きさのポアが多数あり、そのポアは内側ほど、径が小さくなっている。たとえば分子サイズの異なる試料成分分子A、B、Cをカラムに注入すると、最もサイズの大きな成分分子Aは、ポアに入ることができず、ゲルの外側を通過する。成分分子Bは、ある程度ポアに入ることができるため、ポアの中に入っている分、成分分子Aよりもカラムを通過する速度が遅くなり、成分分子Cは最も深くポアに入るので、最もカラムを通過する速度が遅くなる。

【0031】分子量の計算方法は、まず、分子量既知の標準混合試料を測定し、各ピークのピークトップの溶出時間と分子量から、校正曲線を作成する。続いて実試料を測定し、各溶出位置における信号強度から試料濃度を、較正曲線から分子量(相対分子量)を各々求める。

標準試料は主としてポリエチレングリコールを使用する。

【0032】本実施形態の分子量分布測定には、ゲルクロマトグラフ(カラム: Shim-packDiol-150)を用い、溶出液(純水)の流量を1.0mg/Lとした。検出器には高速液体クロマトグラフ用紫外可視分光光度計(UV)および示差屈折計(RI)(島津製作所製、SPD-10A型、RID-10A型)を用いた。紫外可視分光光度計の測定波長は243nmとした。

10 【0033】<pH>pHはガラス電極法で測定を行った。ガラス電極法とはガラス薄膜に一定の水素イオン濃度の溶液が接すると、その水素イオンのガラス膜への侵入の度合いの差によって薄膜と溶液との間に一定の電位差が生じる。その電位を電圧計で測定しpHが測定できる。pH電極および計器はpHメータ(堀場社製)を用いた。

【0034】<その他>全窒素量をT-N100(三菱化学)を用いて測定した。また、イオンクロマトグラフィーDX-100(DIONEX)を用いてアンモニア量の測定を行った。

20 【0035】<実施例1>染色工程で用いられる膨潤剤(主として、クロロベンゼンとメチルナフタレンとを含む)を排水サンプルとして、高温高圧水処理装置にて処理した。膨潤剤は高粘度であるため、1400mg-C/lとなるよう希釈した。サンプルを200°C~400°Cの温度において、10分間~80分間、高温高圧処理を施した。結果を図3に示した。横軸は反応時間を、縦軸はBOD/CODの変化を初期値に基づいてパーセント表示したものである。

【0036】TOCについては、400°C(30MPa)の超臨界状態を除いて、有意な変化は見られなかった。超臨界的な状態でTOCが減少する理由は、酸化的状態によって、有機分子の一部が無機炭素に分解するものである。この実験状態では、200°CにおいてDOCの増加を示したが、これは懸濁していた有機分子が溶媒中に溶解したものである。この現象は、固体の有機物を処理するのに有用であり、生分解性を向上させ得る知見かも知れない。DOC値は300°Cでは安定していたが、400°C以上では減少したが、これは分解に依るものであろう。

【0037】BODは微生物活性によるものとほぼ同じ推移を示したが、300°Cの処理では、10分以上の時間で生分解性の向上が見られた。COD値は時間の経過と共に減少する傾向を示したもの、近臨界状態(sub-critical region)では興味深い挙動を示した。すなわち、COD値は、より長い処理時間では、再び上昇する傾向を示した。炭素濃度から計算したCOD理論値は、原データ(Raw)では約3740mg/lである。このことより、CODの測定中には、酸化されない炭素が存在していることを示している。pHについては、超臨界状態と近臨界状態とは、異なる挙動を示した。これはおそらく、反応メカニズムの相違によるものであろう。

40 【0038】今回の実験条件での最大温度(400°C)と最小温度(200°C)との間では、いずれの処理時間

においても有意な差は認められなかった。しかし、30°Cでは、BOD/COD値は、40分間までは有意に上昇し、その後には減少した。最良の温度は、飽和水蒸気圧における水のイオン積が最大となる温度に一致しているようである。イオン量が多いと、長い炭素分子の開裂反応や親水性について良い影響を及ぼし、加水分解を進めることから、生分解性を向上させるのかも知れない。膨潤剤の結果から、高温高圧水処理による生分解性の向上が観察されたものの、反応には多くの化学物質が関与していると考えられるため、そのメカニズムを明らかにする*10

*ることは現段階では困難に思われる。

【0039】<実施例2>ポリビニルアルコール(PVA)を排水サンプルとして、高温高圧水処理装置にて処理した。PVAは、1w/v%となるように調整したものを用いた。サンプルを200°C~400°Cの温度において、10分間~80分間、高温高圧処理を施した。その結果を表1に示した。

【0040】

【表1】

Specification	Reaction time (min)	TOC (mg/l)	DOC (mg/l)	BOD (mg/l)	COD _{cr} (mg/l)	SCOD _{cr*} (mg/l)	pH
Raw	0	5280	5160	100	20000	17200	5.51
	10	5190	5080	400	19700	17100	4.15
	20	5080	4970	480	17900	16400	4.00
	30	4990	4980	540	16600	15800	3.82
	60	4850	4830	810	15300	14800	3.74
	10	5170	5140	1150	18600	15600	3.55
250°C, 4MPa	20	5100	4950	1410	16900	14400	3.49
	30	4970	4690	1580	16300	13500	3.47
	60	4180	3810	1980	13500	11100	3.46
	10	4810	4570	2510	17700	15400	3.98
300°C, 9MPa	20	4310	3990	3350	14100	12000	3.70
	30	4180	3880	3480	12600	11100	3.70
	60	4120	3790	3480	11700	10500	3.66
	10	4260	3930	3380	15300	14100	2.76
350°C, 17MPa	20	3440	3290	3180	12600	11400	3.96
	30	3410	3230	2980	10500	9600	3.89
	60	3240	3090	2480	9000	8400	3.81
	10	4000	3750	3500	14000	12000	3.70

* : Soluble chemical oxygen demand (SCOD_{cr})

【0041】TOCの挙動は、TOCとDOCとの関係を除いて、膨潤剤の試験におけるTOCの挙動と同様であった。膨潤剤の場合には、TOCとDOCは共に、温度上昇に伴って、同じ挙動を示した。PVAの試験では、300°C以上の温度で有機性懸濁物質が生じた。その浮遊物のために、各試験において、水の透明度が変化した。多くの場合には、浮遊物が生じると生分解性が減少するが、特に350°Cでは、BODの増大が認められた。この実験では、COD_{cr}とSCOD_{cr} (soluble COD_{cr}) とが、共に測定された。COD値は、時間の経過につれて、徐々に減少する傾向を示した。pHの減少は、有機酸の産生に依るものと考えられる。それは、高温高圧下においては、有機酸が最終産物であるからである。

【0042】PVAにおけるBOD/COD値の変化を図4に示した。元のPVA溶液は低い生分解性しか示さなかつたが、反応温度と時間が増加するにつれて、生分解性は非常に増加した。350°Cでは、60分以上の長い処理時間を

除いて、生分解性が良好に増加した。この温度付近では、膨潤剤とPVAが共に良好な生分解性の向上を示した。PVA溶液の場合には、結果は奇妙な傾向を示している。すなわち、最も高い生分解性値は350°Cで確認されたものの、浮遊性物質の出現もこの温度において最大であった。この浮遊性物質は、生分解性には逆の影響を与えるのではないかとも考えられる。

【0043】図5には、350°Cで処理したときのGPCの解析結果 (RIまたはUV検出器によるもの) を示した。元のPVA溶液をRI検出器を用いてGPCで解析すると、高分子領域に二つのピークが認められた。10分間の高温高圧水処理を行うと、これらの高分子成分は、数百程度の分子量を持つ低分子量成分へと変換された。この傾向は、60分間までの処理でも変わらなかった。

【0044】これとは逆に、元のPVA溶液をUV検出器 (243nm) を用いてGPCで解析すると、ピークが認められなかった。10分間の高温高圧水処理を行うと、図5(b)

中において、10分以上の長い保持時間(t_h)に二つのメインピークが認められ、更に長時間の高温高圧水処理によって、それらのピークは徐々に見られなくなった。12.5分あたりに見られるピークは、分子量が約400であると推定され、UV検出器では確認されなくなったが、RI検出器では検出された状態が続いた。特異な波長では、UMは二重結合炭素の状態を検出していると言われている。このことからすると、水酸基からの脱水素またはアセチル基の脱離によって二重結合炭素が生成されているのかも知れない。高温下で浮遊固体物が生成することからしても、二重結合炭素またはポリマーの生成を支持しているものと考えられる。これらの結果によれば、評価されている分子の化学構造に基づく反応のみが表れているものと思われる。17.5分あたりのUV検出器によって検出された分子は、RI検出器では検出されなかった。この物質は、243nmでは大きな吸光度を持つが、その濃度は小さいものと思われる。

【0045】図6には、有機酸解析機によって検出された酢酸（検出される有機酸のはほとんどは、酢酸である。）の生成量を示した。高温高圧水処理では、有機物²⁰

*質は、高温及び長時間反応において、有機酸または無機炭素に分解される。そのため、この図は、高温高圧水における有機物質の分解度合いを示すものとなる。しかしながら、今回の試験では、酢酸は、短時間の反応で検出され、300°Cまたは350°Cにおいては、10分以降はほぼ安定していた。この温度で生成された酢酸は、試験に用いられたPVAサンプルの酸化度から計算されたアセチル基の量に見合ったものとなる（図6中に点線で示した。）。このことからすると、350°Cでは、短時間の反応でPVAから脱離したアセチル基やPVAの主鎖から分離した分鎖が、有機酸には変換されなかったことを示している。すなわち、この実験条件下では、PVAは最終産物までには分解されず、部分的な分解が起ったものであろう。

【0046】<実施例3>豆乳（大豆の絞り汁）を排水サンプルとして、高温高圧水処理装置にて処理した。本実験に用いた豆乳は、成分無調整豆乳である。豆乳500ml中の栄養成分を表2に示した。

【0047】

【表2】

栄養成分名	栄養成分量	栄養成分名	栄養成分量
エネルギー[Kcal]	800	レシチン[mg]	415
タンパク質[g]	29.5	サボニン[mg]	310
脂質[g]	15.0	イソフラボン[mg]	213
炭水化物[g]	11.5	マグネシウム[mg]	183
ナトリウム[mg]	22	カルシウム[mg]	139

【0048】実験には、この豆乳試料を50倍に希釈したもの用いた。これは、無希釈の高濃度状態では、反応管の中で試料が焦げ、多量の固体物が生成してしまう※

※ためである。また、高温高圧処理条件を表3に示した。

【0049】

【表3】

試料	温度[°C]	圧力[MPa]	試料量[g]	時間[min]
豆乳（50倍希釈、未ろ過）	250	4	52.76	10,30
	300	9	47.06	10,20,30
	350	17	38.14	10,80

【0050】図7には、BOD/COD_cの処理時間による変化を示した。BOD/COD_cは酸化剤で分解可能な有機物の中で微生物が分解可能なものの割合を示すものである。本実施例ではCOD_c/TOCが反応前後の全ての条件で2.7前後と、ほぼ化学的酸素要求量の理論値を示しているため、試料中の全有機炭素が酸化剤により分解可能と考えられた。すなわち図7は、試料中の全有機物の中で微生物が分解できるものの割合を示すものにほぼ等しいと考えられる。

【0051】図7より、反応後、ほぼ全ての条件で、生分解性が向上していることが分かる。ここで、生分解性の変化傾向を分解速度と分解量（すなわち最終値）との2点から考察する。まず、排水の生物処理において、最も重要な分解速度について考える。グラフの傾きが大きいほど速度が速く、処理能力が高いことを示している。このことから生分解開始後1日で、最も生分解速度が向上する反応条件は、300°C10分であり反応前の約3

倍、続いて300°C30分、350°C10分であった。これらの条件では、初日に高い速度上昇を示し、その後は緩やかに分解が進んだ。しかし、初日に最も速度向上が低い250°C10分反応の試料は、2日目以降、急激な速度上昇を見せ、3日目には300°C10分とほぼ同程度の値を示した。250°C30分反応の試料についても、10分ほどに顕著ではないが、同様の傾向が見られた。このことから、反応温度の違いにより、試料の成分挙動に異なった傾向があると考えられた。

【0052】次に、生物処理5日目の最終値について考察する。最も分解量が高い反応条件は、2日目以降に処理速度が急上昇した250°C10分であり、続いて300°C10分、250°C30分、300°C30分であった。350°Cで反応させた試料は、生分解開始初日に処理速度が1.5～2倍程度上がるものの、その後の分解が非常に緩やかであるため、最終値は反応前とほぼ等しかった。

【0053】以上の結果から、生分解性向上の最適条件

が、生分解速度と最終分解量(生物処理5日間)の観点でそれれ異なることが判明した。しかし、一般的な生物処理が数時間～1日程度であることから、生物処理初期の段階における速度上昇が重要であると考え、本実施例における最適反応条件は300°C 10分と判断した。

【0054】次に、一般に排水処理等で排水の生物分解性の指標となるC/N比とBOD/COD_c値の比較を行い、C/N比の変化との関係を考察した。生物処理では、BOD:N:P=100:5:1程度であることが望ましいといわれている。さらにBODとTOCには密接な関係があることから、C:N比についても同様に生物分解性との相関があるといわれており、一般にはC/N比が大きいほど生物分解性が悪く、低いほど生物分解性が高い傾向にある。

【0055】図8には、BOD/COD_c比とC/N比との関連を示した。この図より、生物処理初期、すなわち1日目の生分解性(BOD/COD_c)とC/N比との間には、相関関係は見られなかった(回帰直線A: R²=0.1069)。一方、生物処理5日目の最終値とC/N比との間には、良好な相関関係が存在していた(回帰直線B: R²=0.6326)。生物処理時間の経過によって、生分解性とC/N比との間の相関に相違が生じた要因としては、BOD測定初期においてはC/N比の影響を上回る他の影響因子が存在するが、生物処理が進行するにつれてこの因子が失われた可能性を考えられる。ここで、生物処理の経過時間による生分解性変化の傾向をみると、反応温度250°Cの試料が他の反応条件のものと異なる挙動を示していることが分かる。この要因に、250°Cの反応で多く生成された2重結合の存在が上げられる。すなわち、初期の段階では2重結合の生成が生分解性に強く影響を与えており、その後、処理時間の経過に伴い2重結合が分解されると、C/N比の値が生分解性を左右する割合が増してくると考えられる。これは、二重結合の生成量が250°Cと比較して著しく低かった反応温度300°Cと350°Cにおいては、初期の生分解性とC/N比の間に相関が見られることからも確かめられる。

【0056】<実施例4>植物性タンパクを多く含む排水として、豆腐の製造工程で発生する排水を取り上げ*

試料	温度[°C]	圧力[MPa]	試料量[g]	時間[min]
豆腐製造排水	250	4	52.76	10,30
無希釈	300	9	47.08	10,20,30
未ろ過	350	17	38.14	10,30

【0062】豆腐製造排水について行った実験でのBOD変化を図9に示した。なお、測定の際のTOCはほぼ同じ濃度となっていた。図9から、豆腐製造排水を高温高圧水処理することで、豆腐製造排水の微生物処理の速度が大幅に速くなっていることがわかる。特に300°Cで10分反応させた後には速度は3倍近くになっていた。このことから、豆乳の場合と同様に、本処理によって、生物処理時間の短縮がなされていることが明らかとなった。しかし、BODの最終値については、豆乳と異なり、処理前の試料が最も良い結果を示した。豆乳の結果を基に考察

*た。豆腐排水中には製造中に発生する豆腐片も多く含まれており、全体的に乳白色に濁っている。これをガラスフィルター(径1.0μm)を用いてろ過し、固体物(SS)を取り除くと、半透明の液体となる。豆腐製造排水に含まれると考えられる成分を示すと、植物性タンパク質、脂質、炭水化物、凝固剤(塩化マグネシウム、硫酸カルシウム)、消泡剤(グリセリン脂肪酸エステル)である。

【0057】排水量や排水の水質変動、生産量の増加などのため、排水処理施設に過度の負荷がかかるケースがある。そのため、排水基準を満たさないままに、排水が放流されることがあり得る。これは、処理槽の容積に限りがあり、排水量の増加に処理能力が対応しきれないためである。しかし、処理槽を拡張し、処理量を増加させることは、土地面積が限られている工場内では困難である。そのため、現在豆腐排水の生分解性を向上させる前処理法や、生物処理に変わる処理法が研究、実施されている。

【0058】豆腐排水は、通常、活性汚泥を用いた方法により処理されている。他に乳酸菌法、湿式酸化法による処理も行われているケースがある。

【0059】ところで、実排水は、モデル排水と異なり、その性状が非常に不安定である。全体的な成分は変わらぬものの、割合は常に変化しており、扱いが困難である。そのため、実験結果の信頼性を考える場合、実測値の再現性が大きな意味合いを持つことになる。本実施例に記載する豆腐製造排水の結果はすべて、複数回同様の実験を行い、再現性が認められ、信頼に足ると判断したものである。

【0060】試料となる豆腐排水は、豆腐工場から採取したもので、固液分離される前のものである。また、実排水は採取する日時に、その中身が非常に大きく左右されるため、その差を最小限に抑えるため、常に平日の同時間に採取することにした。豆腐製造排水の反応条件を表4に示した。

【0061】

【表4】

すると、BOD測定初期における上昇は、高分子化合物の低分子化、2重結合の生成量、懸濁物質の生成量などが関与している可能性がある。

【0063】生物分解性の結果は豆乳(実施例3を参照)、豆腐製造排水とともに300°C 10分の反応が最も良い結果を示した。しかし、GPCによる分子量分布の測定においては、豆乳で大きな分子量低下が認められたにもかかわらず、豆腐製造排水では大きな分子量変化は認められなかった。これは、豆腐製造過程において高温高圧水中で低分子化しやすい有機物が豆腐として除かれたこと

や豆腐製造工程で使用した機材の洗浄剤などその他の有機化学物質が混入していたためではないかと考えられた。また、データには示さないが、主要成分であるタンパク質や生成したアミノ酸の濃度とは直接的な関係は見出せなかった。以上のように、本発明者らの鋭意検討によって、難分解性排水を予め高温高圧水処理することにより、特に生分解性速度の向上には高い効果が認められた。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本実施形態の高温高圧水処理装置の概要を示す図である。

【図2】 難分解性排水の処理システムの概要を示す図である。

【図3】 膨潤剤を高温高圧水処理装置で処理したときのBOD/COD値の処理時間による変化を示したグラフである。縦軸は、BOD/COD比をパーセント表示した値を示している。

【図4】 PVAを高温高圧水処理装置で処理したときのBOD/TOC値の処理時間による変化を示したグラフである。

【図5】 PVAを350°Cで高温高圧水処理装置により処理したときのGPCによる解析結果を示すチャートである。a)は、RI検出器により検出したときのチャートである。b)は、UV検出器により検出したときのチャートである。

【図6】 PVA試験において、酢酸の生成量と処理時間との関係を示すグラフである。

10 * 【図7】 豆乳を高温高圧水処理装置による処理した後のBOD/COD値の経過日数による変化を示したグラフである。縦軸は、BOD_x値を反応前のCOD_x値で割った値であり生分解性を示し、横軸はBOD試験の経過時間を示す。

グラフ中の楕円A領域は第1日目を、楕円B領域は第5日目のデータをそれぞれ囲ったものである。

【図8】 BOD/COD_x比とC/N比との関係を示したグラフである。第3実施例で得られたBOD/COD_x比とC/N比との相関関係をBOD測定1日目の値と最終日である5日目の値とのそれについて示したものである。グラフ中の回帰直線A及びBは、図7中の楕円A領域及びB領域のそれに対応するデータから得られたものをしていく。

【図9】 BOD経過日数と酸素要求量(BOD)との関係を示したグラフである。

【符号の説明】

1. 10…高温高圧水処理装置

2…溶融塩槽

3…処理容器

20 11…流入口

12…流出口

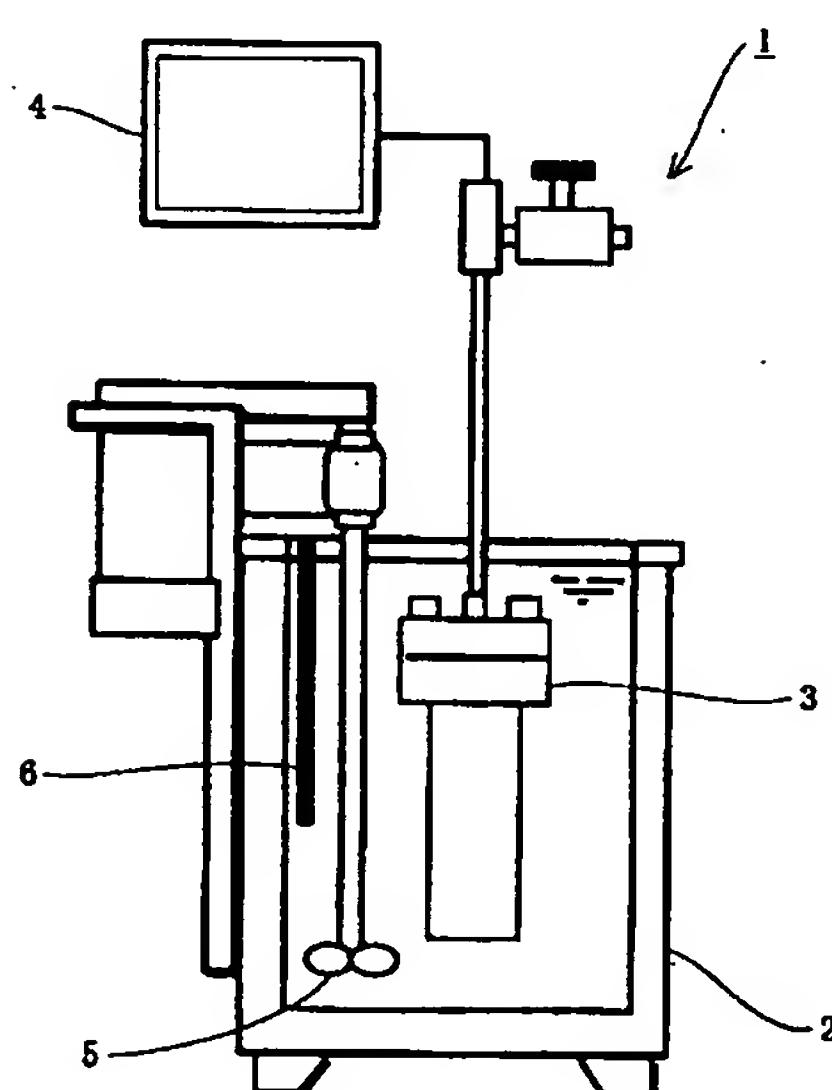
13…処理システム

14…生物処理装置

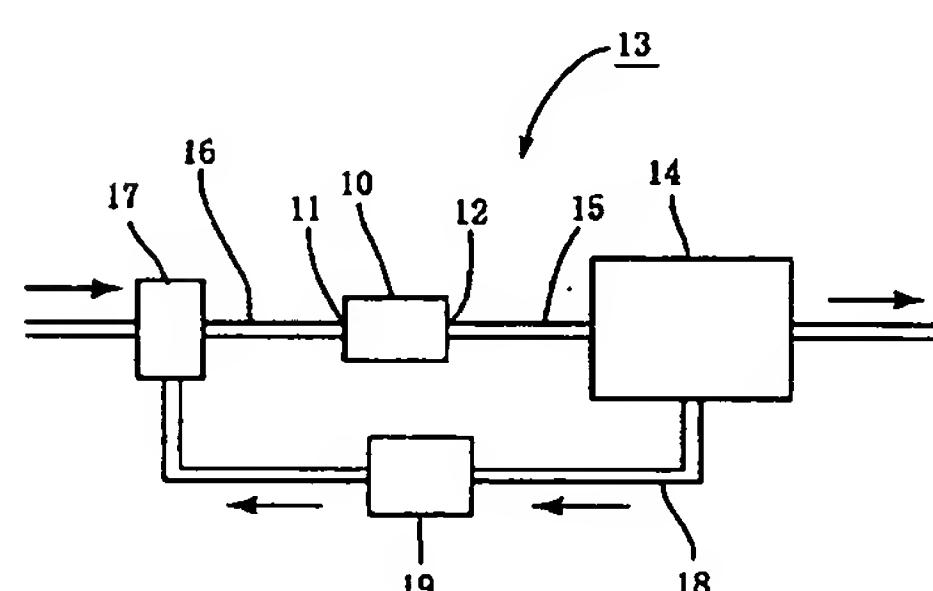
18…汚泥移動用パイプ(汚泥移動装置)

19…ポンプ(汚泥移動装置)

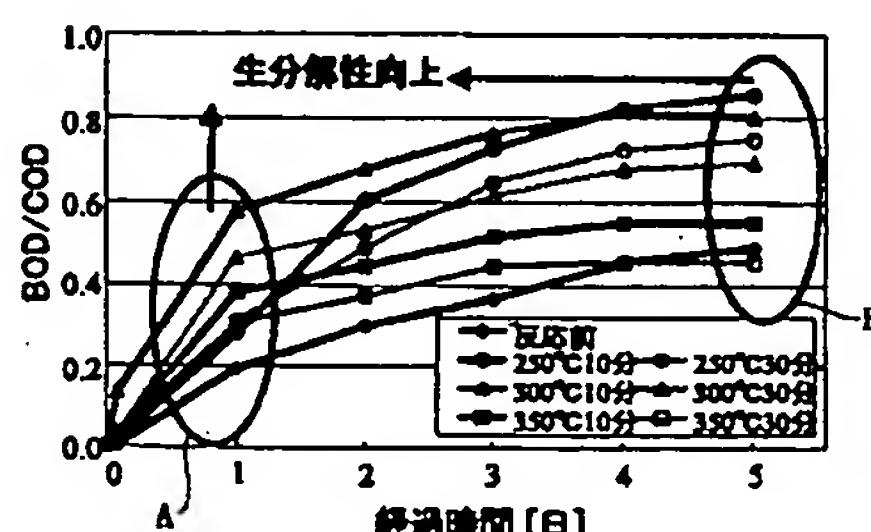
【図1】



【図2】



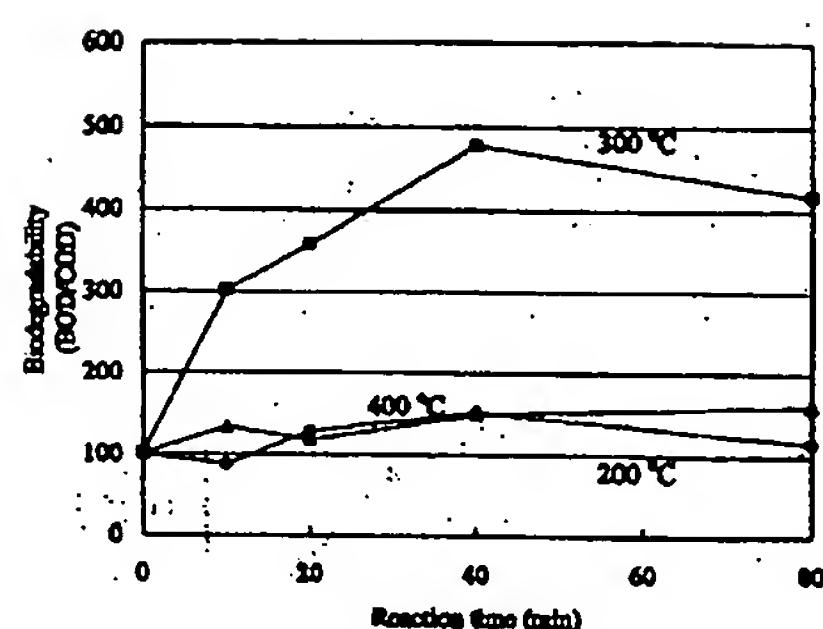
【図7】



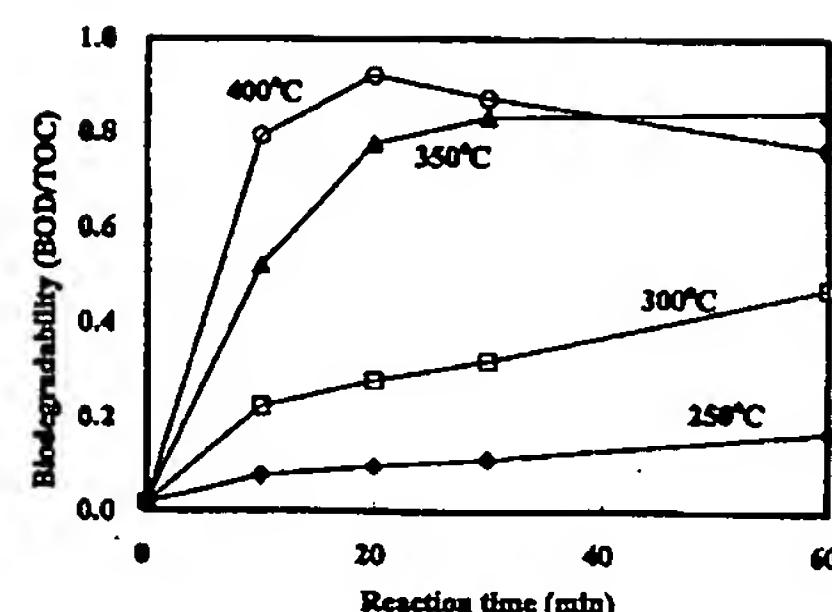
(10)

特開2003-251374

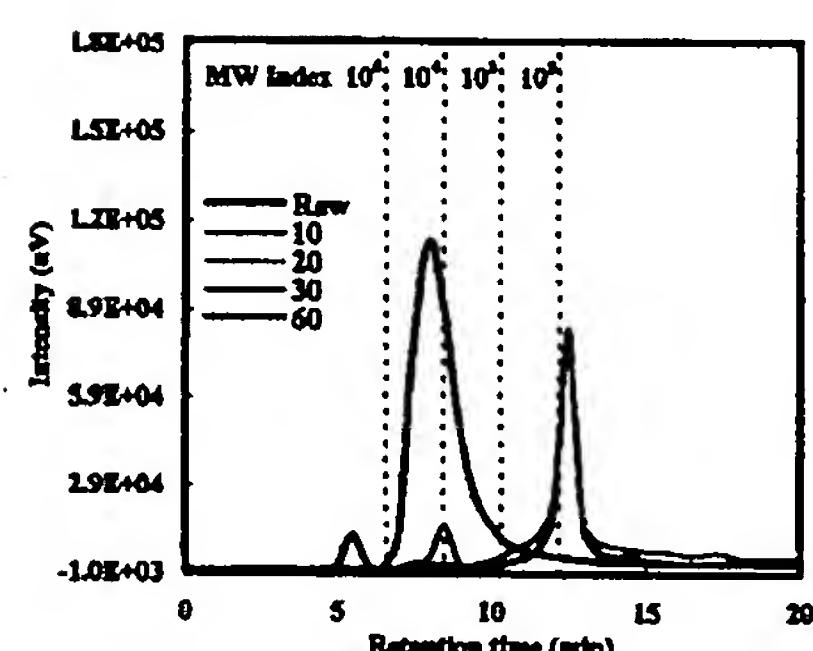
[図3]



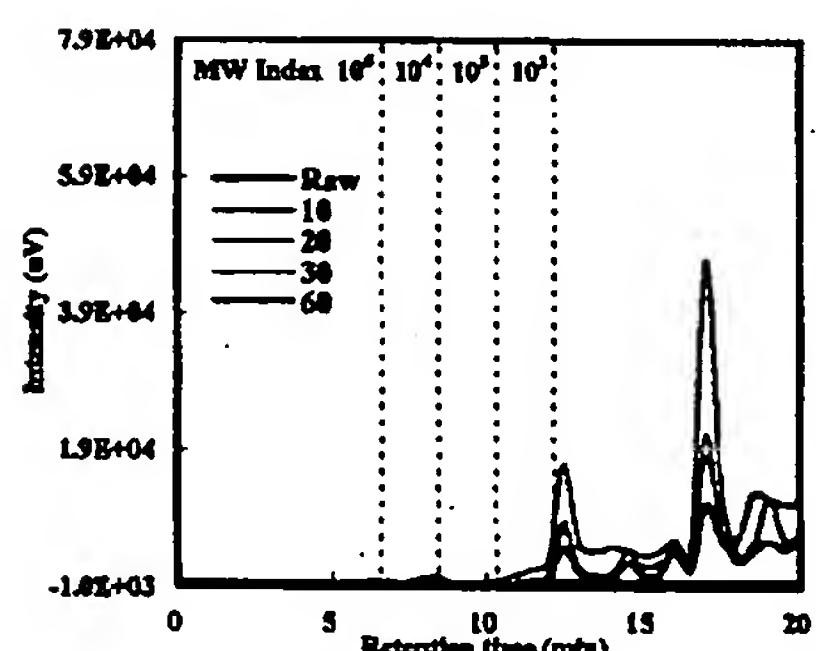
[図4]



[図5]

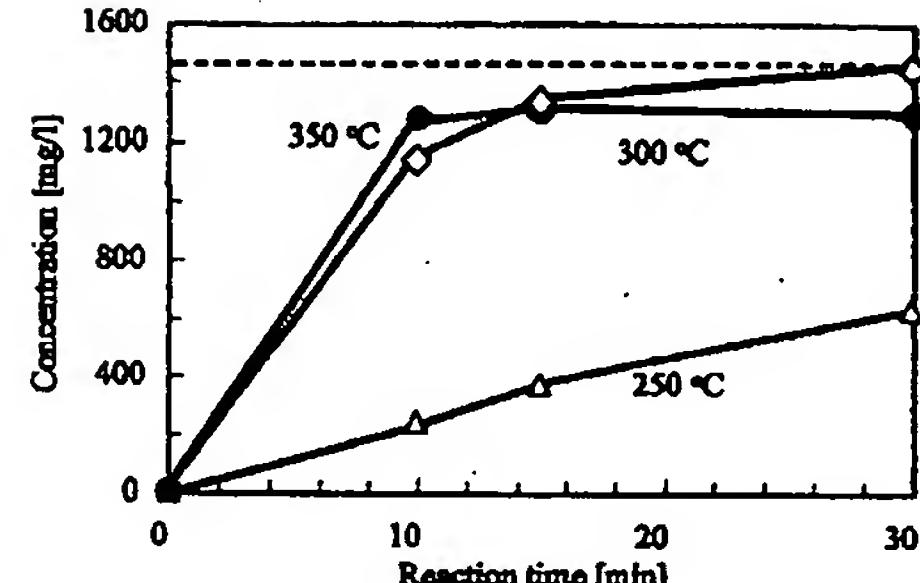


a) Results of RI detector

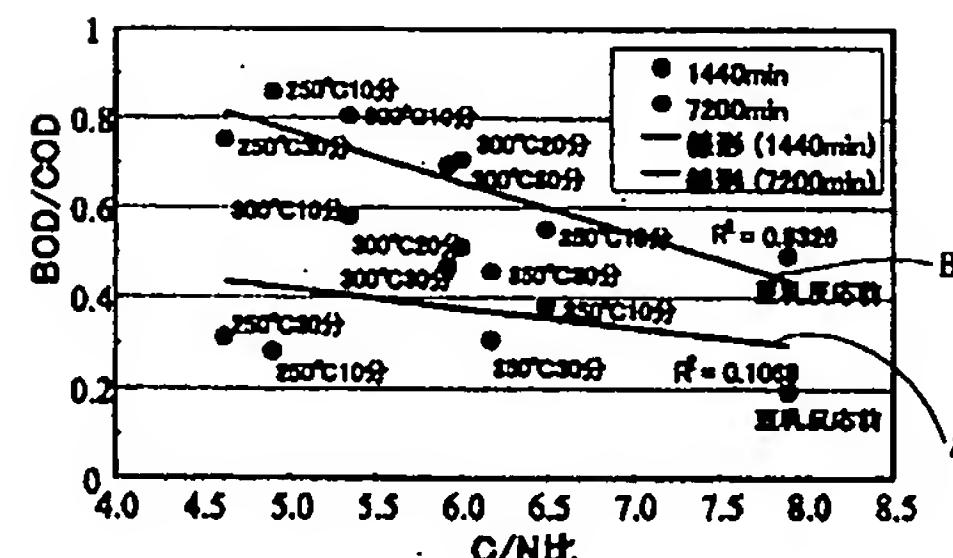


b) Results of UV detector

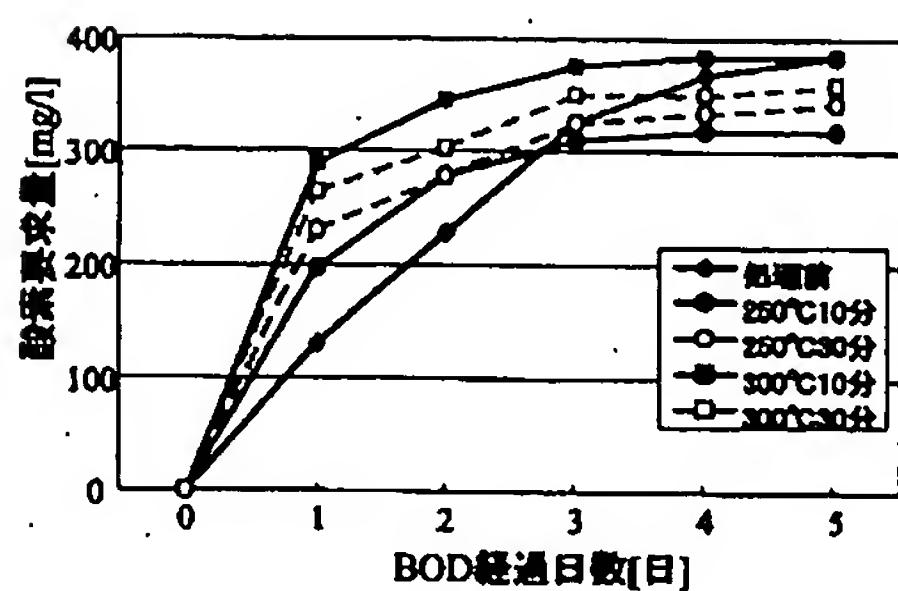
[図6]



[図8]



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 大門裕之
豊川市市田町河尻アネックス河尻 D-
102

(72)発明者 藤江幸一
愛知県豊橋市牛川通1-17-7

(72)発明者 浦野真弥
愛知県豊橋市藤沢町42 エステーム藤沢B
102

F ターム(参考) 4D028 AB00 BA00 BC28 BD11
4D050 AA12 AB07 AB11 AB13 AB19
BC01 BC02 BD02 CA17
4D059 AA03 BA01 BA21 BC01 CA28
CB01